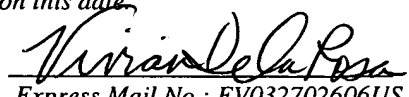


IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yuezhong MENG et al.)
Serial No. Unassigned)
Filed: March 18, 2004)
For: INORGANIC INTERCALATING NANO-)
CATALYST FOR THE FIXATION OF)
CARBON DIOXIDE INTO)
ALIPHATIC POLYCARBONATE AND A)
PROCESS FOR PREPARING THE SAME)
Art Unit: Unassigned)

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on this date.
March 18, 2004 
Date Express Mail No.: EV032702606US

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner For Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:


Applicants claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. § 119 on the basis of the foreign application identified below:

Chinese Patent Application No. 03 1 14303.2, filed April 25, 2003.

A Certified copy of the priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

GREER, BURNS & CRAIN, LTD.

By 
Lawrence J. Crain
Registration No. 31,497

March 18, 2004

300 South Wacker Drive
Suite 2500
Chicago, Illinois 60606
Telephone: 312.360.0080
Facsimile: 312.360.9315

CERTIFICATE

The appendix of the certificate is the patent application copy provided to us.

Application Date : April 25, 2003

Application Number : 03 1 14303.2

Kind of Application : Invention

Invention Title : INORGANIC INTERCALATING NANO-CATALYST FOR
THE FIXATION OF CARBON DIOXIDE INTO ALIPHATIC
POLYCARBONATE AND A PROCESS FOR PREPARING
THE SAME

Applicant(s) : Sun Yat-Sen University

Inventor(s) or Designer(s): Yuezhong Meng, Xiuhua Li, Quan Zhu, Min Xiao,
Jintao Wang, Xialian Lu, Min Cao

China

COMMISSIONER: Jingchuan WANG
Intellectual Property Bureau of the People's Republic of

Filing by: February 12, 2004

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 04 25

申 请 号： 03 1 14303.2

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 无机插层纳米催化剂及其制备方法

申 请 人： 中山大学

发明人或设计人： 孟跃中； 李秀华； 诸泉； 肖敏； 王金涛； 陆夏莲； 曹民

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 2 月 12 日

权 利 要 求 书

1、一种无机插层纳米催化剂，其特征是该催化剂是以二元羧酸锌 $R(COO)_2Zn$ 为插入物，以具有无机片层结构无机矿物粉为无机基体的无机插层纳米催化剂，式中 R 为乙基、丙基、丁基、戊基、己基。

2、根据权利要求 1 中所述的催化剂，其特征在于具有无机片层结构无机矿物粉为蒙脱土、云母、蛭石、莫斯科土、高龄土。

3、一种如权利要求 1 或 2 所述的无机插层纳米催化剂的制备方法，其特征是先将无机基体粉末在 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下高温活化 $2 \sim 10$ 小时，冷却后备用；将二元羧酸锌用强极性溶剂溶解后对无机基体插层反应 $30 \sim 120$ 分钟，然后采用弱极性溶剂进行晶格修饰制得。

4、根据权利要求 3 所述的无机插层纳米催化剂的制备方法，其特征在于强极性溶剂为甲醇、乙二醇、二甲基甲酰胺、环丁酮、喹啉、 N -环己基吡咯烷酮、乙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚，弱极性溶剂为苯、甲苯、二甲苯。

说明书

无机插层纳米催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种无机插层纳米催化剂及其制备方法，尤其是用于催化环氧化合物与二氧化碳的交替共聚反应，以合成高交替度的聚烷撑碳酸酯的无机插层纳米催化剂及其制备方法。

背景技术

环氧化合物与二氧化碳通过交替共聚反应可得到聚烷撑碳酸酯，可广泛用于低温隔氧薄膜、生物降解塑料、弹性体、胶粘剂、涂料等领域。合成该类聚合物可以有效地利用工业上大量废弃而对环境造成极大危害的温室气体——二氧化碳，同时产物具有生物降解性能，不会带来通常塑料所导致的白色污染，因而具有良好的经济和社会效益。这个反应的经典催化体系有以下几类：（一）、二乙基锌和等摩尔数的水，该体系的主催化剂二乙基锌对微量水汽和氧十分敏感，难以操作，尚须使用大量严格干燥的溶剂二氧六环，因而成本很高且效率低。（二）、采用卟啉金属络合物作催化剂，虽然催化效率有较大的提高，但此类络合物及其原料制备较繁琐，价格亦相当高，所制备的聚合物的玻璃化温度很低。（三）、采用二元羧酸锌盐作催化剂可以有比较满意的催化效率，并且生成的共聚产物交替度高，结构规整，产物性能优良。催化体系合成简单，聚合过程不需溶剂，催化剂成本也较低，但目前催化效率仍不够理想，戊二酸锌的催化效率在 210 克聚合物/克锌以下，而己二酸锌的催化活性则在 65 克聚合物/克锌以下。由以上几类经典催化剂出发合成共聚产物的催化成本仍难以被工业化生产所承受。

发明内容

本发明的目的是提供一种无机插层纳米催化剂及其制备方法，其制备方法工艺简单先进，成本较低，催化剂的效率，选择性较好。

本发明无机插层纳米催化剂是以二元羧酸锌 $R(COO)_2Zn$ 为插入物，以具有无机片层结构无机矿物粉为无机基体的无机插层纳米催化剂，式中 R 为乙基、丙基、丁基、戊基、己基。无机基体可采用蒙脱土、云母、蛭石、莫斯科土、高龄土。

无机插层纳米催化剂的制备方法是先将无机基体粉末高温活化 2~10 小时，干燥冷却后备用；将二元羧酸锌用强极性溶剂溶解后对无机基体进行插层反应 30~120 分钟，然后采用弱极性溶剂进行晶格修饰制得。使用的强极性溶剂为甲醇、乙二醇、二甲基甲酰胺、环丁酮、喹啉、N-环己基吡咯烷酮、乙二醇单丁醚或乙二醇单甲醚。采用的弱极性溶剂为苯、甲苯或二甲苯。

本发明提供的催化剂具有催化剂的效率，选择性较好。本发明提供的催化剂在干燥

的空气中稳定，有一定的吸湿性，但在一定条件下经加热即可脱水活化，不影响其催化活性。

二元羧酸锌的制备，现有技术可采用超声波振荡法和机械搅拌法。一种典型的超声波振荡法制备二元羧酸锌的方法是将二元羧酸与氧化锌按摩尔比 100: 96~98 放入反应器中，加入适量的反应介质如甲苯、二氯甲烷、苯等，超声振荡 6~40 小时，反应温度 40~80℃，产率≥98%。机械搅拌法又分为一次加料法和滴加法，典型的一次加料法是将二元羧酸与氧化锌按摩尔比 100:96~98 同时放入反应器中，放入适量的反应介质如甲苯、二氯甲烷、苯等，利用机械搅拌，反应 4~20 小时，反应温度 50~100℃，产率≥95%；典型的滴加法是将氧化锌放入反应器中，加入适量的反应介质如甲苯、二氯甲烷、苯等，而将二元羧酸溶解于丙酮中，二者投料摩尔比与一次加料法相同，将二元羧酸的丙酮溶液按一定的速度滴加入剧烈搅拌的反应瓶中，反应温度 60~100℃，滴加完毕后反应 2~4 小时，产率≥95%。以上各种方法最后均形成不溶于反应介质的白色沉淀；利用布氏漏斗抽滤而将这些白色沉淀收集，用丙酮洗涤除去未反应的二元羧酸，最后干燥即制得催化剂插入物——二元羧酸锌。

本发明制备方法工艺先进，其制备方法利用溶液插层和晶格修饰的方法将二元羧酸锌细化并分布在无机片层基体的表面和层间，增大了二元羧酸锌颗粒的比表面积，使能够成为活性中心的络合锌原子数大大增加。利用本发明无机插层纳米催化剂中催化效率最高的催化剂戊二酸锌插层纳米催化剂每生产 1000 克聚丙烯碳酸酯仅耗 2.7 克锌，高于已公开报导的本领域同类催化剂。

具体实施方式

实施例：一般操作

插入物二元羧酸锌制备：将二元羧酸和氧化锌按摩尔比 100: 96~98 放入反应瓶中，加入一定量的反应介质如甲苯、二氯甲烷、苯等，在 40~80℃ 下超声振荡 6~40 小时或在 50~100℃ 下机械搅拌 4~20 小时；也可将二元羧酸的丙酮溶液按一定速度滴加入加有氧化锌和一定量的反应介质的反应瓶中，温度 60~100℃，滴加完毕后再反应 2~4 小时，全过程机械搅拌。将上述方法产生的白色沉淀过滤收集后用丙酮洗涤，干燥至恒重待用。

无机插层纳米催化剂制备：将无机基体粉末在 600 ~1000℃ 下高温活化 2~10 小时，干燥冷却后备用。将二元羧酸锌用强极性溶剂甲醇、乙二醇、二甲基甲酰胺、环丁砜、喹啉、N-环己基吡咯烷酮、乙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚等溶解后对无机基体插层反应 30~120 分钟，然后采用弱极性溶剂苯、甲苯、二甲苯等进行晶格修饰制得。

环氧化合物与二氧化碳共聚：在 500ml 高压釜内加入一定量的催化剂 (0.1~2.0g) 于 70℃ 下真空干燥 24 小时后降温至室温，然后加入环氧丙烷 (PO) 100~150ml，充入二氧化碳并加热，最终使釜内压力达到 3.0~6.0MPa，釜内温度 60~80℃，反应 20~40 小时后降温排出余气，开釜后取出产物聚丙烯碳酸酯的环氧丙烷本体溶液，加入一定量的三氯甲烷稀释，用甲醇沉淀，得粗产物，经干燥后得最终产物聚丙烯碳酸酯。

实施例 1-5:

实施例 1-5 分别采用不同羧酸锌为插入物,以蛭石、蒙脱土、云母、高岭土等为无机基体的无机插层纳米催化剂,表 1 中列出了制备无机插层纳米催化剂的条件。表 1 列出的还有用所制得的无机插层纳米催化剂催化二氧化碳与环氧丙烷合成聚丙烯碳酸酯的条件和产率。实施例的结果表明用本发明的无机插层纳米催化剂:戊二酸锌、己二酸锌、庚二酸锌等的无机插层纳米催化剂可以得到极高的催化效率。

表 1 无机插层纳米催化剂的制备条件和催化结果

	插入物	无机基体	基体用量 (%)	基体活化条件	晶格修饰条件	催化效率 (克聚合物/克锌)
实施例 1	丁二酸 锌	蛭石	300	1000℃, 4 小时	苯, 80 °C	10.4
实施例 2	戊二酸 锌	蛭石	300	900℃, 4 小时	甲苯, 110 °C	410.8
实施例 3	庚二酸 锌	蒙脱土	300	800℃, 2 小时	对 二 甲 苯, 138 °C	339.4
实施例 4	己二酸 锌	云母	300	750℃, 2 小时	甲苯, 110 °C	240.9
实施例 5	辛二酸 锌	高岭土	300	600℃, 4 小时	苯, 80 °C	128.8

注: 1) 聚合物(聚丙烯碳酸酯)的制备条件: 60℃, 48 小时, 二氧化碳压力 5.2MPa;

2) 无机基体用量以插入物为 100%计;